

51

Int. Cl.:

C 08 f, 29/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 29/12

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2241 577

Aktenzeichen: P 22 41 577.6

Anmeldetag: 24. August 1972

Offenlegungstag: 15. März 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 30. August 1971

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 175988

64

Bezeichnung: Gerecktes, papierartiges flächiges Material

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Princeton Chemical Research Inc., Princeton, N. J. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Kreisler, A. v., Dr.-Ing.; Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.;  
Fues, J. F., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Kreisler, A. v., Dipl.-Chem.;  
Keller, C., Dipl.-Chem.; Klöpsch, G., Dr.-Ing.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Patentanwälte, 5000 Köln

72

Als Erfinder benannt: Madger, Jules; Reich, Murray H.; Princeton, N. J. (V. St. A.)

BEST AVAILABLE COPY

DT 2241 577

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD 2241577  
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEK VON KREISLER  
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH DIPL.-ING. SELTING

5 KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

Köln, den 10.8.1972  
AvK/Ax

Princeton Chemical Research, Inc.,  
Princeton, New Jersey 08540 (U.S.A.).

Gerecktes papierartiges flächiges Material  
-----

Die Erfindung betrifft neue Kunststoffprodukte auf Basis von Buten-1-polymerisaten, die wenigstens einen Füllstoff enthalten. Die Erfindung ist insbesondere auf gefüllte Buten-1-Polymermischungen gerichtet, die unter bestimmten Bedingungen so gereckt worden sind, daß Produkte mit bemerkenswert veränderten Oberflächen- und Opazitätseigenschaften im Vergleich zu den entsprechenden nicht gereckten Produkten erhalten werden.

In den letzten Jahren ist Holzzellstoff in zunehmendem Maße knapp geworden, und gleichzeitig sind die Kosten des Fällens von Bäumen zur Herstellung von Zellstoff gestiegen. Diese anhaltende Verknappung löste eine Forschung sowohl nach anderen Quellen von Cellulosefasern für die Papierherstellung sowie die Suche nach synthetischen Papierersatzstoffen beispielsweise auf Basis von Kunstharzen aus.

Bei der Herstellung von Holzzellstoff und Papier werden sehr große Wassermengen verwendet. Hieraus ergeben sich ernste Probleme bezüglich des Abwassers. Beispielsweise geben typische Zellstoff- und Papierfabriken 114 bis

309811/1004

1900 m<sup>3</sup> Wasser pro Tonne erzeugten Papiers ab (OEEC "Wiederverwendung von Wasser in Deutschland", W.J. Müller, 1969). Das Abwasser enthält häufig organische Stoffe, z.B. Ligninreste, Holzzucker, phenolische Stoffe usw., die giftig für die Lebewesen im Wasser sein können und einen übermäßig hohen Bedarf an biologischem Sauerstoff bedingen und daher ernste ökologische Schäden an Wasserstraßen, Seen und Meeren zur Folge haben. Weitere Verunreinigungen sind die Cellulosefasern, Tone und Schwefel- und Chlorverbindungen. Zellstoff- und Papierfabriken tragen außerdem in hohem Maße zur Luftverunreinigung bei. In vielen Fällen wäre die Hinzufügung von Anlagen zur Verhinderung der Verunreinigung und zur Aufbereitung des Abwassers zu den Fabriken wirtschaftlich untragbar, oder sie würden einen erheblichen Anstieg der Kosten der Papierherstellung zur Folge haben.

Zwar wurden die verschiedensten synthetischen Harze, z.B. Polyäthylen und Polypropylen, als Grundlagen für Papierersatzstoffe vorgeschlagen, jedoch sind die Oberflächen dieser Harze von Natur aus hydrophob und unpolar, so daß sie gewöhnliche Schreib- und Druckmaterialien, z.B. Druckfarben, Bleistift und Farben, nur schlecht oder unzureichend annehmen würden. Versuche, die Farbannahme durch solche Harze beispielsweise durch Zusatz von polaren Füllstoffen zu verbessern, waren erfolglos, weil die verhältnismäßig geringen Mengen solcher Füllstoffe unwirksam sind, da die Füllstoffteilchen durch die Harze vollständig eingekapselt bleiben, so daß die Oberfläche des Blattes immer noch eine homogene unpolare Oberfläche darbietet. Größere Füllstoffmengen führen zu einer Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften, z.B. der Flexibilität, Einreißfestigkeit, Zugfestigkeit usw., bis zu einem Punkt, an dem die gefüllten Harze als Papierersatz nicht mehr brauchbar sind.

Andere Harze, z.B. Polyvinylchlorid oder Polystyrol, die ebenfalls in den verschiedensten Formen als Papierersatzstoffe vorgeschlagen wurden, sind durch Verbrennung schwierig zu beseitigen, ohne Verunreinigungs- oder Korrosionsprobleme zu schaffen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Papierersatz auf Harzbasis, der bei der Herstellung und Verarbeitung keine Abwasserprobleme oder Probleme in Bezug auf Umweltschutz schafft, wie sie in der Zellstoff- und Papierindustrie üblich sind. Die Produkte gemäß der Erfindung können in üblichen Polymerisations- und Verarbeitungsanlagen hergestellt und verarbeitet werden.

Die Erfindung umfaßt ferner papierartige Werkstoffe, die Tinte, Druckfarben usw. annehmen und festhalten, ohne daß eine Oberflächenbehandlung oder eine Oberflächenbeschichtung notwendig ist, und die sich durch Verbrennung in üblichen Verbrennungsanlagen ohne Rauchbildung oder korrodierende Abgase leicht verbrennen lassen.

Es wurde gefunden, daß geeignete gefüllte Polybutenmischungen in Form von flächigen Materialien unter ganz bestimmten Bedingungen so gereckt werden können, daß Produkte erhalten werden, die Tinte, Druckfarbe usw. annehmen und behalten oder andere neue papierartige Eigenschaften haben. Diese Produkte eignen sich überaus gut als Papierersatz und für die Herstellung von papierartigen Artikeln.

Gemäß der Erfindung wird das beschreibbare und bedruckbare flächige Material durch Strangpressen einer Mischung von a) etwa 20 bis 97 Gew.-% eines Buten-1-Polymerisats mit einem Molekulargewicht über etwa 20.000, einer Isotaktizität von wenigstens etwa 25% und einem Buten-1-Gehalt von wenigstens etwa 50 Gew.-% und b) etwa 3 bis 80 Gew.-% wenigstens eines normalerweise festen, im Polymerisat unlöslichen Füllstoffs und Recken des gebildeten flächigen Materials um wenigstens etwa 5% über seine Fließdehnung

hinaus hergestellt, wodurch das flächige Material undurchsichtig und beschreibbar und bedruckbar wird. Vorteilhaft wird das flächige Material in Längsrichtung und Querrichtung wenigstens etwa 20% über seine Fließdehnung gestreckt.

Die Buten-1-Polymermischungen gemäß der Erfindung haben erhöhte Zugfestigkeit, Wasser- und Feuchtigkeitsbeständigkeit, Naßbeständigkeit, erhöhten Einreißwiderstand, erhöhte Kriechfestigkeit, Fettbeständigkeit und andere ausgezeichnete Abschirmeigenschaften. Alle diese Eigenschaften haften dem Grundharz von Natur aus an. Im Gegensatz hierzu erfordern Papiere auf Zellstoffbasis den Zusatz anderer Materialien, z.B. von Leimungsmitteln und synthetischen Harzen, oder die Bildung von Laminaten, um diese verbesserten Eigenschaften zu erzielen.

Ein großer Nachteil der bisher vorgeschlagenen Papieraustauschstoffe auf Kunstharzbasis besteht darin, daß sie im Gegensatz zu Cellulosepapier, das bei Einwirkung der Witterung und durch die Wirkung von Bakterien zerfällt, nicht abgebaut werden, wenn sie im Freien weggeworfen werden. Die Produkte gemäß der Erfindung können jedoch unter Verwendung geeigneter Stabilisatorsysteme und durch geeignete Wärmebehandlungen nach dem Verfahren des deutschen Patents .....(Patentanmeldung P 21 58 379.9) der Anmelderin so behandelt werden, daß sie bei Einwirkung der Sonnenstrahlung im Freien abgebaut werden. Es ist somit möglich, die Produkte gemäß der Erfindung so zu behandeln, daß sie ohne Beeinträchtigung oder Verunreinigung der Umwelt durch Abbau im Freien beseitigt werden können.

Die Produkte gemäß der Erfindung eignen sich als Ersatz für Schreib- und Druckpapier. Zu den Anwendungen gehören der Druck von Verbraucherzeitschriften, Fachzeitschriften, Nachschlagewerken, Handbüchern und Adressbüchern, Telefonbüchern, Handels- und Branchenadressbüchern, Versandhaus-

katalogen, Büchern, insbesondere Kinderbüchern, die hohe Reißfestigkeit haben müssen, Betriebsanweisungen und Büchern, die im Freien verwendet werden und erhöhte Wasser-, Fett- oder Ölbeständigkeit haben müssen, Schutzhüllen für Bücher, Grußpostkarten; Dokumente wie Führerscheine und Pässe, Etiketten und Anhänger, insbesondere für die Verwendung im Freien, Zeitschriften- und Kataloghüllen, Speisekarten, Kochrezeptkarten, gedruckte Reklamezettel, Flugblätter, Unterlagen für Plakate, Posters, Schilder und Bekanntmachungen, Landkarten, Pläne, Wandkarten und Tapeten sowie Reproduktionsdrucke von Kunstwerken. Weitere Anwendungen sind graphisches Papier, Notenpapier, Zeichen- und Kunstdruckpapier, Papier für Additionsmaschinen, Vervielfältigung, Hauptbücher, Umschläge, Diazotypie, Hektographie, Luftpost, Xerographie, Flach- und Offsetdruck, Computer, Photographie, Registraturkarten, Karten zum Wiederauffinden von Daten, Aktenordner, Datenverarbeitungskarten, Feinpapier, Briefpapier, Schreibmaschinenpapier, Kohlepapier, Durchschlagpapier, persönliches Briefpapier, Schreibhefte, Schultafeln, Banknoten und Briefmarkenpapier.

Weitere Anwendungen finden die papierartigen Produkte gemäß der Erfindung auf dem Verpackungsgebiet, z.B. als Beutel für Lebensmittel, Einkauf- und Verpackungsbeutel, Abfall und Müllbeutel, Umhüllung für Blumen und Schuhe, Einlagen für Strumpfwaren und Bekleidung, Handtaschenfutter, Lebensmittelhüllen z.B. für Einzelfrüchte, Fleisch, Fisch, insbesondere für fettige Waren wie Butter, Margarine, Wurst, kalte Kottletts, Backwaren, Käse, Frikadellen und Pommes Frites, Pergaminpapierersatz, Beutel für Trockensuppen und Soßenmischungen, Auskleidungen für Teigwarenschachteln und Innenhüllen für Sodacracker, pflanzliches Pergament, Hüllen für Tiefkühlartikel, Zigarettenschachteln, Schallplattenhüllen, Versandverpackung, schwere Beutel und Säcke beispielsweise für Zement, Düngemittel, Futtermittel und Chemikalien.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung eignen sich als Ersatz für Textilartikel wie Servietten, Wisch-, Staub- und Tischtücher, Krankenhaus- und Wärterinnenbekleidung, Arzthandschuhe, Lätzchen und Schürzen, Vorhänge, Wegwerfbekleidung wie Badeanzüge, Babyhosen und Windelüberzüge, Regen- und Schutzbekleidung, Sitzbezüge und Kopfstützenbezüge Faservliese usw.

Wenn gefüllte Polybuten-1-Mischungen, insbesondere in Form von flächigen Materialien, unter bestimmten Bedingungen nach dem Verfahren gemäß der Erfindung gereckt werden, werden Produkte erhalten, die sich in ihren Eigenschaften in überraschendem Maße von den entsprechenden ungereckten Produkten unterscheiden. Die gefüllten Produkte werden bemerkenswert undurchsichtig oder weniger durchsichtig, und in geeigneter Weise pigmentierte oder gefärbte Massen entwickeln Farbkontraste gegenüber den ungereckten Produkten.

Die zweite überraschende Änderung ist eine starke Veränderung der Oberflächeneigenschaften des Materials: außer den Eigenschaften des Grundpolymerisats hat die Oberfläche nunmehr außerdem die Merkmale und physikalischen Eigenschaften des Füllstoffs bzw. der Füllstoffe. Mit anderen Worten, das Blatt zeigt nun eine heterogene Oberfläche. Dieses besondere Merkmal von gefüllten und in geeigneter Weise gereckten Polybuten-1-Mischungen zeigen andere Polymerisate nicht. Wenn beispielsweise eine Folie aus Polybuten-1, das mit etwa 50% Calciumcarbonat gefüllt ist, in geeigneter Weise nach dem Verfahren gemäß der Erfindung gereckt wird, wird die Oberfläche mit üblichen Druckfarben und Schreibtinten bedruckbar und beschreibbar und hält die Druckfarben und Schreibtinten fest. Dies steht im Gegensatz zu der Oberfläche der ungereckten Materialien, von denen die Druckfarbe und Schreibtinte sich leicht abreiben

lassen. Im Gegensatz hierzu können Produkte aus Polyäthylen oder Polypropylen, das in gleicher Weise gefüllt ist, nicht so gereckt werden, daß Oberflächen, die Druckfarben und Schreibtinte festhalten, gebildet werden.

Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten Buten-1-Polymerisate werden vorzugsweise durch Ziegler-Polymerisation von Buten-1 allein oder mit olefinisch ungesättigten Monomeren unter Bildung von Polymerisaten mit Molekulargewichten von etwa 20.000 bis 2 000 000 hergestellt. Für die Zwecke der Erfindung werden gewöhnlich Buten-1-Homopolymerisate bevorzugt, jedoch sind auch Buten-1-Copolymerisate und -terpolymerisate, die mehr als 50% Buten-1 und andere Comonomere wie Äthylen, Propylen, Styrol, Butadien, Isopren und  $C_5$ - $C_{20}$ - $\alpha$ -Olefine enthalten, für die Zwecke der Erfindung geeignet.

Die für die Zwecke der Erfindung verwendeten Buten-1-polymerisate können zu wenigstens 25%, jedoch vorzugsweise mehr als 50% isotaktisch sein. Der Grad der Isotaktizität wird durch die Unlöslichkeit in Diäthyläther gemessen.

Die gefüllten Polybutenmischungen sollten 20 bis 97% Buten-1-polymerisat, vorzugsweise 25 bis 90% Buten-1-polymerisat enthalten.

Art und Menge des Füllstoffs können variiert werden, um bestimmte Eigenschaften des gereckten Polybutenmaterials zu erzielen. Beispielsweise wird mit einer geringen Teilchengröße von weniger als etwa 10  $\mu$ , z.B. mit Calciumcarbonat einer mittleren Teilchengröße von 2  $\mu$  oder weniger, ein glatt texturiertes weißes undurchsichtiges Material erhalten, das ausgezeichnetes Festhaltevermögen für Druckfarben und Tinte aufweist und sich als Ersatz für Feinpapier eignet. Mit Calciumcarbonat mit größeren Teilchen, z.B. mit einer mittleren Teilchengröße von 7  $\mu$  oder mehr, wird ein grob texturiertes weißes opakes Material mit



ausgezeichnetem Festhaltevermögen für Druckfarben und Tinte erhalten. Ferner ergibt ein faserförmiger Füllstoff, z.B. Wollastonit, ein rauh texturiertes weißes opakes Material mit ausgezeichnetem Festhaltevermögen für Druckfarben und Tinte, stoffartigem Aussehen und papierartigem "Knistern".

Durch Verwendung von Verstärkerfüllstoffen wie extrem feinen oder gefällten Kieselsäuren, Rußen, Styrol-Butadien-Copolymerisaten mit hohem Styrolgehalt u.dgl. wird erhöhte Steifigkeit oder erhöhtes "Knistern" erzielt.

Die Füllstoffe können auch verwendet werden, um andere Eigenschaften der gereckten und opak gemachten flächigen Materialien, z.B. die Farbe, den Flexibilitätsgrad, den Glanz, die Glätte, die Festigkeit, den Einreiß- und Durchreißwiderstand, die Flammwidrigkeit und Durchlässigkeitseigenschaften, unter Anwendung bekannter Methoden der Mischungsherstellung zu verändern oder zu steigern.

Für die Zwecke der Erfindung eignen sich anorganische und organische Füllstoffe, die so gewählt werden können, das die Eigenschaften der Folien oder flächigen Materialien verändert und ihnen ganz bestimmte Oberflächeneigenschaften verliehen werden. Geeignet als anorganische Füllstoffe sind beispielsweise gebräuchliche natürliche und synthetische Füllstoffe und Pigmente, z.B. Kaolin, Bentonit und andere Tone, Carbonate und Silicate von Calcium, Magnesium und Barium, Oxyde und Silicate von Aluminium, Zink, Titan, Blei und Zirkon, Hydroxyde von Magnesium und Aluminium, Glimmer, Talkum, Bimsstein, Asbest und Wollastonit, Barium- und Calciumsulfat, verschiedene Typen von Siliciumdioxid und Kieselsäure, z.B. Diatomeenerde, kristalline, verstärkende, ultrafeine und pyrogene Kieselsäuren, Ruße, hydratisierte Aluminiumsilicate, Natriumaluminiumfluorid, Glas in Form von Pulver, Mikrokugeln und Fasern, Graphit, Eisenoxyd, Lithopone und Pyrophyllit. Für spezielle Zwecke können auch

Pulver oder Flocken von Metallen wie Aluminium, Eisen oder Zink verwendet werden.

Als Beispiele organischer Füllstoffe, die sich für die Zwecke der Erfindung eignen, sind zu nennen: Feste Polymerisate, z.B. Polystyrol und Styrolcopolymerisate, Vinylchloridhomopolymerisate und -copolymerisate, Polyäthylen einschließlich der Polyäthylene mit extrem hohem Molekulargewicht, Polypropylen, Polymethyl-1-penten, Äthylenocopolymerisate und -terpolymerisate, Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure und ihre Ester einschließlich der Copolymerisate, Celluloseester, mikrokristalline Cellulose und kolloidale Cellulose, Synthesekautschuke auf Basis von Butadien und Styrol sowie von Äthylen und Propylen, Nitrilpolymerisate und -terpolymerisate, z.B. Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymere, Holzmehl, Baumwolllinters, Polyamide, Polyäther und Polyurethane.

Außer dem Buten-1-polymerisat und den anorganischen und organischen Füllstoffen können der Mischung ein oder mehrere übliche Mischungszusätze für Kunststoffe und Kautschuke in den Mengen zugesetzt werden, die zur Verbesserung einer bestimmten Eigenschaft üblich sind. Beispiele solcher Mischungszusätze sind Antioxydantien oder Prooxydantien, Wärmestabilisatoren, UV-Stabilisatoren, optische Aufheller oder Abdunkelungsmittel, Wachse, Kohlenwasserstoffharze, Metallstearate, Klebrigmacher und Gleitmittel. Ferner können Pigmente und Farbstoffe in üblicher Weise zugemischt werden. Zur Erzielung spezieller Effekte können auch Schaummittel verwendet werden.

Bei Verwendung von polymeren organischen Füllstoffen sollte deren Anteil nicht höher sein als 150 Teile, vorzugsweise nicht höher als 110 Teile pro 100 Teile des Buten-1-polymerisats. Vorzugsweise beträgt der Anteil der polymeren Füllstoffe, wenn sie verwendet werden, wenigstens etwa 5 Teile, insbesondere wenigstens etwa 10 Gew.-

Teile pro 100 Gew.-Teile des Buten-1-polymerisats.

Der Anteil an anorganischem Füllstoff in der Mischung sollte nicht höher sein als 80 Gew.-%, vorzugsweise nicht höher als 70 Gew.-% der gefüllten Polybutenmischung insgesamt. Die Mindestmenge des anorganischen Füllstoffs kann etwa 3% betragen und liegt vorzugsweise bei etwa 5%, wenn keine anderen Füllstoffe verwendet werden.

Die Mischungen gemäß der Erfindung können nach üblichen Mischverfahren unter Verwendung von Mischern wie Zweiwalzenmischern, Banbury-Mischern, Doppelschneckenextrudern oder Zwillingsstrommelmischern hergestellt werden. Bei Verwendung von polymeren Füllstoffen kann es zweckmäßig sein, die polymeren Materialien in einer ersten Stufe zu mischen und dann etwaige anorganische Materialien und die anderen organischen Zusatzstoffe der Polymermischung zuzumischen. Es ist auch möglich, die gesamte Mischungsherstellung in einem Arbeitsgang vorzunehmen.

Die Mischungen können nach beliebigen allgemein gebräuchlichen Verfahren zu flächigen Materialien, d.h. Folien, Grobfolien und Platten, verarbeitet werden, z.B. durch Strangpressen mit Breitschlitzdüsen, nach dem Strangpreßblasverfahren oder durch Gießen und gegebenenfalls anschließendes Kalandrieren. Für spezielle Anwendungen können die flächigen Materialien auch durch Pressen oder Spritzgießen hergestellt werden.

Ein entscheidend wichtiges Merkmal der Erfindung ist die Beachtung ganz bestimmter Bedingungen beim Strecken, um die gewünschten veränderten Oberflächen- und Opazitätseigenschaften zu erzielen. Das Recken von Kunststofffolien ist allgemein bekannt und wird gewöhnlich zur "Orientierung", d.h. zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften wie Zugmodul, zur Verringerung der Dehnung und häufig zur Erhöhung der Zugfestigkeit durchgeführt.

Zur Orientierung von kristallinen Polymerisaten, z.B. Polyäthylen und Polypropylen, in der Praxis muß das Recken bekanntlich innerhalb eines ziemlich wohldefinieren Temperaturbereichs, der gewöhnlich als "Orientierungstemperaturbereich" bezeichnet wird, durchgeführt werden. Dieser Temperaturbereich entspricht ungefähr den Temperaturen, die über den Werten, bei denen die Kristallite zu schmelzen beginnen, jedoch unter der Temperatur liegen, bei der keine Kristallite mehr wahrnehmbar sind.

Folien, Grobfolien und Platten aus gefüllten Buten-1-Polymermischungen können zwar bei Temperaturen von etwa 90°C bis dicht am Kristallschmelzpunkt des Polymerisats orientiert werden, jedoch werden durch Recken der gefüllten Buten-1-Polymermischungen gemäß der Erfindung innerhalb des Orientierungstemperaturbereichs nicht die papierartigen Eigenschaften erzielt, die für die neuen flächigen Materialien gemäß der Erfindung charakteristisch sind. Beim Verfahren gemäß der Erfindung muß bei Temperaturen, die wesentlich unter dem Orientierungstemperaturbereich liegen, gereckt werden. Vorzugsweise wird unterhalb von etwa 60°C bis hinab zu etwa -25°C, insbesondere zwischen etwa 10° und 40°C gereckt. Besonders bevorzugt werden Recktemperaturen zwischen etwa 20° und 35°C.

Das Recken wird zweckmäßig als letzte Stufe im Herstellungsverfahren durchgeführt. Durch monoaxiales Recken werden zwar brauchbare Produkte erhalten, jedoch wird vorzugsweise biaxial gereckt. Beispielsweise kann eine Strangpreßfolie auf einer Kühlwalze gekühlt und gereckt werden, indem sie durch "Reckwalzen" geführt wird, die mit höherer Geschwindigkeit laufen als die Kühlwalze. Es ist auch möglich, Spannrahmen zu verwenden oder die Folien mit Hilfe von Gasdruck nach bekannten Verfahren zu recken.

Wie bereits erwähnt, werden durch das Recken die Transparenz- und Oberflächeneigenschaften der gefüllten Buten-1-Polymermischungen verändert. Das Ausmaß des Reckens muß genügen, um den gewünschten Grad der Trübung oder Undurchsichtigkeit und die gewünschte Veränderung der Oberflächeneigenschaften zu erreichen. Die flächigen Materialien müssen bis wenigstens etwa 5%, vorzugsweise bis mehr als etwa 20% über ihre Streckgrenze hinaus gereckt werden. Es ist zu bemerken, daß durch Zumischung von Füllstoffen, insbesondere in hohen Anteilen, z.B. mehr als etwa 50%, sowohl die Streckgrenze als auch die Bruchdehnung verringert werden. Unter Streckgrenze ist das Ausmaß des Reckens zu verstehen, jenseits dessen das flächige Material bei der Entlastung nicht mehr zu seinen ursprünglichen Abmessungen zurückkehrt. Die größte Veränderung der Oberflächeneigenschaften tritt ein, wenn die flächigen Materialien bis zu einer Dehnung, die dicht unter ihrer Bruchdehnung liegt, z.B. bis etwa 75 bis 90% ihrer Bruchdehnung gereckt werden.

Die Mischungen können unmittelbar nach der Verarbeitung zu flächigen Materialien gereckt oder vor dem Recken für Zeiten bis zu einem Jahr oder mehr gealtert werden. Das Recken erfolgt vorzugsweise bei der höchsten Geschwindigkeit, die mit den verfügbaren Maschinen erzielbar und regelbar ist. In der Praxis können Folien beispielsweise mit Geschwindigkeiten bis 5000% Dehnung/Minute gereckt werden, jedoch können auch bereits bei Reckgeschwindigkeiten von 10%/Minute brauchbare Produkte erhalten werden.

Bei monoaxialem Recken haben die Produkte im allgemeinen eine höhere Zugfestigkeit in der Dehnrichtung, d.h. in der Laufrichtung der Maschine, als in Querrichtung. Bei biaxialem Recken kann so gearbeitet werden, daß sich das Verhältnis der Zugfestigkeiten dem Wert 1 nähert. Bei Produkten, die als Papierersatz verwendet werden sollen,

ist gewöhnlich ein maximales Verhältnis der Zugfestigkeiten, gemessen in rechtwinklig zueinander stehenden Richtungen in der Ebene des gereckten flächigen Materials, von weniger als etwa 3:1 und für viele Anwendungen so dicht wie möglich bei 1:1 erwünscht. Für viele Anwendungen sind jedoch auch erfindungsgemäße Produkte brauchbar, wenn dieses maximale Zugfestigkeitsverhältnis bis zu 10:1 beträgt.

Nach dem Recken können die Produkte gemäß der Erfindung zu papierartigen Materialien oder Textilersatzstoffen nach einer Vielzahl bekannter Verfahren verarbeitet werden. Beispielsweise können die flächigen Materialien miteinander verklebt, gestapelt, genäht oder heißgesiegelt werden. Beim Heißsiegeln beispielsweise längs eines Randes eines Papierersatzblattes erleidet der heißgesiegelte Bereich eine Verschlechterung der papierartigen Eigenschaften, jedoch behält der Hauptteil der Oberfläche des Produkts, der nicht der Heißsiegeltemperatur ausgesetzt wurde, seine Opazität, Bedruckbarkeit und andere erwünschte Eigenschaften.

Die Produkte gemäß der Erfindung werden nachstehend in Verbindung mit den Abbildungen weiter beschrieben.

Fig.1 ist eine mit abtastendem Elektronenstrahl aufgenommene Mikrophotographie der Oberfläche eines flächigen Materials vor dem Recken. Die Aufnahme wurde in einem Einfallswinkel des Elektronenstrahls von  $45^\circ$  bei 10.000-facher Vergrößerung vor der photographischen Vergrößerung gemacht.

Fig.2 ist eine ähnliche Ansicht des in Fig.1 dargestellten flächigen Materials nach dem Recken.

Fig.3 und 4 sind ähnliche bei nur 500-facher Vergrößerung gemachte Aufnahmen einer anderen Probe vor und nach dem Recken.

Fig.5 und Fig.6 sind Ansichten, die der Fig.3 bzw. Fig.4 entsprechen, jedoch bei 10.000-facher Vergrößerung.

Die in Fig.1 und 2 dargestellten Folien enthielten 47,4% Polybuten-1, 47,4% Calciumcarbonat, 5% Polystyrol und 0,2% Stearinsäure. Die Aufnahmen wurden bei 10.000-facher Vergrößerung vor der photographischen Vergrößerung mit einem Einfallswinkel des Elektronenstrahls von  $45^{\circ}$  gemacht. Durch das Recken wurden Mikroporen in der Oberfläche der Folie gebildet. Der mittlere Durchmesser der Poren (dunkle Bereiche auf den Mikroskopaufnahmen) betrug etwa 0,5 bis 0,01  $\mu$  oder weniger. Die einzelnen Teilchen des als Füllstoff verwendeten Calciumcarbonats sind ebenfalls erkennbar.

Vor dem Recken (Fig.1) sind die Füllstoffteilchen augenscheinlich im wesentlichen mit einer Membran bedeckt, die aus der Polybuten-1-Harzphase besteht, während nach dem Recken (Fig.2) die Membran um zahlreiche Einzelteilchen in der Oberfläche gerissen ist, so daß die Teilchen freigelegt worden sind. Die nicht gereckte Oberfläche ist somit im wesentlichen homogen, während die gereckte Oberfläche sowohl Mikroporen als auch freigelegte Füllstoffteilchen enthält. Es wird angenommen, daß die Kombination von Mikroporen und freigelegten Füllstoffteilchen für die ausgezeichnete Bedruckbarkeit und das ausgezeichnete Festhaltevermögen für Druckfarben und Tinte bei den Produkten gemäß der Erfindung verantwortlich ist und außerdem zur gesteigerten Opazität beiträgt.

Fig.3 zeigt ein Produkt, das etwas reicher an Füllstoff ist. Die Aufnahme hat auf Grund der verringerten Vergrößerung eine etwas geringere Bildfeinheit als Fig.1. Fig.4 zeigt fast keine Mikroporen, die auf Grund ihrer geringen Größe kaum sichtbar sind. Bei weiterer Vergrößerung auf das 20-fache der Vergrößerung in Fig.1 und 2 sind die Mikroporen in Fig.6, die das in Fig.5 vor dem Recken dargestellte Produkt nach dem Recken zeigt, leicht sichtbar.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. In diesen Beispielen verstehen sich alle Teile als Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

47,4 Gew.-Teile Polybuten-1, das einen Schmelzindex von 0,8 hatte und zu 93% in Diäthyläther unlöslich war, wurden mit 47,4 Teilen Calciumcarbonat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von  $2\ \mu$  und einem Teilchengrößenbereich von 0,3 bis  $8\ \mu$ , 5 Teilen Polystyrol und 0,2 Teilen Stearinsäure auf einem Zweiwalzenmischer bei  $107^{\circ}\text{C}$  gemischt. Das Walzfell wurde in kleine Stücke geschnitten und in einer Dreher-Mühle zu Granulat zerkleinert. Das Polybutengranulat wurde in einer 1 Zoll-Killion-Strangpresse bei einer Strangpreßtemperatur von etwa  $200^{\circ}\text{C}$  durch eine Stabdüse zu einem Stab von etwa 6,4 mm Durchmesser stranggepresst. Das Extrudat wurde gekühlt, indem es mit einer Kühlwalze durch ein wassergefülltes Becken gezogen wurde. Der Stab wurde zu Stücken einer Länge von 30,5 cm geschnitten und in der Dreher-Mühle erneut granuliert. Das Polybutengranulat wurde in einer 1 Zoll-Killion-Strangpresse bei einer Temperatur von etwa  $210^{\circ}\text{C}$  durch eine 15,2 cm-Breitschlitzdüse zu einer Folie stranggepresst. Die Strangpreßfolie wurde über eine wassergekühlte Kühlwalze abgezogen, wobei eine Folie einer Dicke von 0,38 mm erhalten wurde. Die graue durchscheinende Folie wurde etwa 30 Minuten nach dem Strangpressen undurchsichtig gemacht, indem ein Ende der Folie in einer Klemme festgehalten und das andere Ende mit Kalandervalzen mit einer Dehngeschwindigkeit von 600%/Minute gezogen wurde, wobei weiße undurchsichtige Folienstücke einer Größe von 10,2 x 61 cm erhalten wurden. Das Recken wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Nummer des Laboratoriumsversuchs und das Datum des Versuchs wurden mit einem Kugelschreiber auf das weiße undurchsichtige Material und auch auf das nicht gereckte Material geschrieben.

309811/1004



Die Schrift konnte durch Reiben mit einem Finger nicht von der gereckten weißen undurchsichtigen Folie entfernt werden. Dagegen ließ sich die Tinte von der aus der gleichen Mischung hergestellten ungereckten Folie leicht entfernen, wenn mit einem Finger über die Buchstaben gerieben wurde. Fig.1 zeigt das Produkt vor dem Recken und Fig.2 nach dem Recken.

#### Beispiel 2

46,9 Teile Polybuten-1, das einen Schmelzindex von 0,8 hatte und zu 93% in Äther unlöslich war, wurden mit 46,9 Teilen Calciumcarbonat, 5 Teilen Polystyrol, 0,2 Teilen Stearinsäure und 1 Teil Ultrazingelb (hergestellt aus Tetrachlorisoindolinon) auf einem Zweiwalzenmischer bei 108°C gemischt. Das Walzfell wurde in kleine Stücke geschnitten und in einer Dreher-Mühle granuliert. Das Granulat wurde wie in Beispiel 1 zu Stäben stranggepresst, und die Stäbe wurden zu Granulat zerkleinert und dann durch eine 15,2 cm-Breitschlitzdüse zu einer 0,46 mm dicken Folie stranggepresst. Ein Stück wurde aus dieser Folie geschnitten und bei 170°C zu einer 127  $\mu$  dicken Folie gepresst. Die Folie wurde zu Streifen von 25,4 mm Breite geschnitten.

Die Streifen wurden in eine Instron-Zugprüfmaschine gespannt, deren Klemmen zu Beginn einen Abstand von 25,4 mm hatten. Der Streifen wurde dann mit einer Geschwindigkeit von 51 cm/Minute bis zu einer Dehnung von 150% gereckt. Dies entspricht einer Reckgeschwindigkeit von 2000%/Minute. Die Bruchdehnung betrug etwa 170%.

Vor dem Recken war die Folie glänzend, durchscheinend und gelblichbraun und konnte mit Tinte oder Bleistift nicht beschrieben werden. Nach dem Recken war die Folie matt, blaßgelb und undurchsichtig und mit Tinte und Bleistift beschreibbar, wobei die Schrift gut festgehalten wurde.

Ein zweiter Streifen wurde in der gleichen Weise bei einer Geschwindigkeit von 20%/Minute auf eine Dehnung von 125% gereckt. Nach dem Recken war das Blatt ebenso blaßgelb und undurchsichtig und mit Tinte und Bleistift beschreibbar, wobei die Schrift gut festgehalten wurde.

### Beispiel 3

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde unter Verwendung von Calciumcarbonat wiederholt, das eine mittlere Teilchengröße von  $7\ \mu$  und einen Teilchengrößenbereich von 0,3 bis  $40\ \mu$  hatte. Die Mischung wurde zu einer rauh texturierten weißen undurchsichtigen Folie verarbeitet, die Bleistift, Tinte und Schreibmaschinenschrift ausgezeichnet festhielt.

### Beispiel 4

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde unter Verwendung von 34,9 Teilen Polybuten mit einem Schmelzindex von 1,8, 59,9 Teilen Calciumcarbonat mit einer mittleren Teilchengröße von  $2\ \mu$ , 5 Teilen Polystyrol und 0,2 Teilen Stearinsäure wiederholt. Die Mischung wurde zu einer weißen undurchsichtigen Folie verarbeitet, die Tinte und Druckfarbe ausgezeichnet festhielt.

Fig.3 und 4 sind mit dem abtastenden Elektronenstrahl gemachte Mikroskopaufnahmen der Oberfläche des Produkts vor und nach dem Recken bei 500-facher Vergrößerung vor der photographischen Vergrößerung und bei einem Einfallswinkel des Elektronenstrahls von  $45^\circ$ . Fig.5 und Fig.6 sind entsprechende Elektronenmikroskopaufnahmen der Folie vor und nach dem Recken bei 10.000-facher Vergrößerung vor der photographischen Vergrößerung. Die Bildung von Mikroporen und das Freilegen von einzelnen Calciumcarbonatteilchen im gereckten Produkt sind deutlich erkennbar.

Beispiel 5

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde unter Verwendung von 74,8 Teilen Polybuten-1, das einen Schmelzindex von 1,8 hatte, 20 Teilen Wollastonit, 5 Teilen Polystyrol und 0,2 Teilen Stearinsäure wiederholt. Die Mischung wurde zu einer rauh texturierten weißen, undurchsichtigen Folie verarbeitet, die Tinte und Druckfarbe ausgezeichnet festhielt.

Beispiel 6

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde unter Verwendung von 74,8 Teilen Polybuten-1, 20 Teilen feinsten gefällter Kieselsäure, 5 Teilen Polystyrol und 0,2 Teilen Stearinsäure wiederholt. Die Mischung wurde zu einer steifen, papierartigen, weißen, undurchsichtigen Folie verarbeitet.

Beispiel 7

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde unter Verwendung von 59,9 Teilen Polybuten-1, 34,9 Teilen Calciumcarbonat, 5 Teilen Polystyrol und 0,2 Teilen Stearinsäure wiederholt. Die gefüllte Polybutenmischung wurde zu einer glatt texturierten, weißen, undurchsichtigen Folie verarbeitet, die Tinte und Druckfarbe ausgezeichnet festhielt.

Dieser Papierersatz ist als Schreibmaschinen- und Zeichenpapier geeignet.

Beispiel 8

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde unter Verwendung von 66,5 Teilen Polybuten-1, 33,3 Teilen Calciumcarbonat und 0,2 Teilen Stearinsäure wiederholt. Die gefüllte Polybutenmischung wurde zu einer weißen, undurchsichtigen Folie verarbeitet, die Tinte und Druckfarbe ausgezeichnet festhielt und ausgezeichnete Opazität hatte. Dieses Produkt eignete sich als Buchdruckpapier. Die Zugfestigkeit der Folie in der Reckrichtung betrug

773 kg/cm<sup>2</sup>.

Beispiel 9

50 Teile Polybuten, das zu 93% isotaktisch war und einen Schmelzindex von 2,3 hatte, wurde in einem Brabender-Kneter "Plasti-Corder" bei etwa 150°C mit 25 Teilen Calciumcarbonat und 25 Teilen Polyäthylen von hoher Dichte geknetet, bis sich ein homogenes Produkt gebildet hatte. Die geknetete Mischung wurde bei 160°C in einer Pasadena-Presse zu einer durchscheinenden weißen Grobfolie einer Dicke von 0,25 mm gepresst. Die Folie wurde von Hand am gleichen Tag über ihre Streckgrenze hinaus gereckt, wobei eine weiße, undurchsichtige Folie erhalten wurde, die eine Dicke von 0,13 mm hatte und Druckfarbe und Tinte ausgezeichnet festhielt. Vor dem Recken war die Folie nicht beschreibbar und bedruckbar. Dieses Material kann als Kühlschrankverpackung verwendet werden.

Beispiel 10

Der in Beispiel 9 beschriebene Versuch wurde mit 53 Teilen Buten-1-homopolymerisat, 23,5 Teilen Polyvinylchlorid und 23,5 Teilen Calciumcarbonat wiederholt. Während die Seiten festgeklemmt waren, um die Breite der Folie unverändert zu halten, wurde sie am gleichen Tag von Hand bei Raumtemperatur von einer Länge von 12,22 cm und einer Dicke von 0,284 mm auf eine Länge von 14,92 cm und eine Dicke von 0,229 mm gereckt. Der Laboratoriumsversuch und das Datum des Versuchs wurden auf das gereckte weiße undurchsichtige Blatt und auf das ungereckte durchscheinende Blatt geschrieben. Die Tinte ließ sich vom ungereckten Blatt abreiben, konnte jedoch von dem gereckten Blatt nicht ausgeradiert werden.

Beispiele 11 bis 16

Mischungen der in der folgenden Tabelle genannten Zusammensetzung wurden auf die in Beispiel 9 beschriebene Weise hergestellt und dann bei 160°C zu Grobfolien einer Dicke von 0,254 mm gepresst. Keine dieser Mischungen enthielt anorganische Füllstoffe.

Streifen der Preßfolien wurden entweder von Hand oder mit einer Instron-Zugprüfmaschine gereckt. Die Produkte der Beispiele 11 und 12 waren identisch mit dem Unterschied, daß einerseits die Streifen bei Raumtemperatur weniger als einen Tag und andererseits 3 Monate gealtert wurden. In allen Fällen wurden die Proben bei Raumtemperatur über ihre Streckgrenze hinaus gereckt.

Wie die Ergebnisse in der Tabelle zeigen, hielten die Produkte der Beispiele 11, 12 und 13 Tinte und Druckfarbe fest, während dies bei den Produkten der Beispiele 14, 15 und 16, die weder organische noch anorganische Füllstoffe enthielten, nicht der Fall war.

Beispiel Nr.	11	12	13	14	15	16
Polybuten-1, Schmelzindex 2,3	69,3	69,3	65	100	100	100
Polvinylchlorid	30,7	30,7	-	-	-	-
Polymethacrylnitril	-	-	15	-	-	-
Äthylen-Propylen-Copolymerisat	-	-	20	-	-	-
Alterungszeit zwischen Pressen und Recken	weniger als 1 Tag	3 Monate	weniger als 1 Tag	weniger als 1 Tag	6 Tage	über 1 Jahr
Wird Tinte und Druckfarbe nach dem Recken festge- halten?	ja	ja	ja	nein	nein	nein
Transparenz vor dem Recken	durch- sichtig	durch sichtig	durch- scheinend	durch- scheinend	durch- schei- nend	durch- schei- nend
Transparenz nach dem Recken	undurch- sichtig	undurch- sichtig	undurch- sichtig	durch- scheinend	undurch- sichtig	undurch- sichtig

- 21 -

Beispiel 17

79,8 Teile Polybuten-1 mit einem Schmelzindex von 1,8 wurde mit 15 Teilen Talkum von Pigmentqualität, 5 Teilen Polystyrol und 0,2 Teilen Stearinsäure auf einem Zweiwalzenmischer bei 107°C gemischt. Die Mischung wurde wie in Beispiel 1 zu einer Folie von 76  $\mu$  Dicke stranggepreßt. Die Folie wurde bei Raumtemperatur mit einer Dehngeschwindigkeit von 800%/Minute gereckt, wobei eine undurchsichtige weiße Folie erhalten wurde. Das papierartige Material eignet sich als Verpackungsmaterial für Nahrungsmittel und für Versandzwecke.

Beispiel 18

50 Teile Polybuten-1, das zu 93% isotaktisch ist und einen Schmelzindex von 2,3 hat, wird in einem Brabender-Knetter "Plasti-Corder" mit 25 Teilen Polypropylen mit einer Grenzviskosität von 1,64 und einer Kristallinität von 97% und 25 Teilen Calciumcarbonat bei etwa 165°C geknetet, bis das Produkt homogen ist. Die Mischung wird bei 160°C zu einer 0,1 mm dicken weißen durchscheinenden Folie gepresst. Die Folie wird bis zu einer Dehnung von 140% in einer Richtung und dann bis zu einer Dehnung von 110% in der Richtung senkrecht zur ersten Richtung gereckt. Das erhaltene papierartige Blatt ist undurchsichtig, hält Druckfarbe und Tinte fest und eignet sich als Verpackungsmaterial für Nahrungsmittel.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gerecktes papierartiges flächiges Material, enthaltend etwa 20 bis 97 Gew.-% eines Buten-1-polymerisats, das ein Molekulargewicht von mehr als etwa 20 000 hat, zu wenigstens etwa 25% isotaktisch ist und wenigstens etwa 50 Gew.-% Buten-1 enthält, und etwa 3 bis 80 Gew.-% eines normalerweise festen Füllstoffs, der im Polymerisat unlöslich ist, wobei das flächige Material ein maximales Zugfestigkeitsverhältnis von etwa 10 : 1 in zueinander senkrechten Richtungen hat.
2. Gerecktes papierartiges flächiges Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff eine Teilchengröße von weniger als etwa  $10 \mu$  hat und in einer Menge von etwa 5 bis 80 Gew.-% des Materials vorhanden ist, das flächige Material ein maximales Zugfestigkeitsverhältnis von etwa 3:1 und das in Fig. 2 gezeigte allgemeine Aussehen der Oberfläche hat und bedruckbar und beschreibbar ist und Druckfarben und Tinte festhält.
3. Verfahren zur Herstellung von papierartigem flächigem Material nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, die etwa 20 bis 97 Gew.-% eines Buten-1-polymerisats, das ein Molekulargewicht von mehr als etwa 20 000 hat, zu wenigstens etwa 25% isotaktisch ist und wenigstens etwa 50 Gew.-% Buten-1 enthält, und etwa 3 bis 80 Gew.-% wenigstens eines normalerweise festen, im Polymerisat unlöslichen Füllstoffs enthält, strangpreßt und das gebildete flächige Material um wenigstens etwa 5% über seine Streckgrenze hinaus reckt und hierdurch das flächige Material undurchsichtig und papierartig macht.



4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Füllstoffe mit einer Teilchengröße von weniger als etwa  $10\ \mu$  in einer Menge von etwa 5 bis 80 Gew.-% des Gesamtmaterials verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß organische Füllstoffe verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllstoffe organische Polymerisate in einer Menge von wenigstens etwa 10 Gew.-% des Gesamtmaterials verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß anorganische Feststoffe als Füllstoffe verwendet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige Material in zwei Richtungen um wenigstens etwa 20% über seine Streckgrenze hinaus gereckt wird.

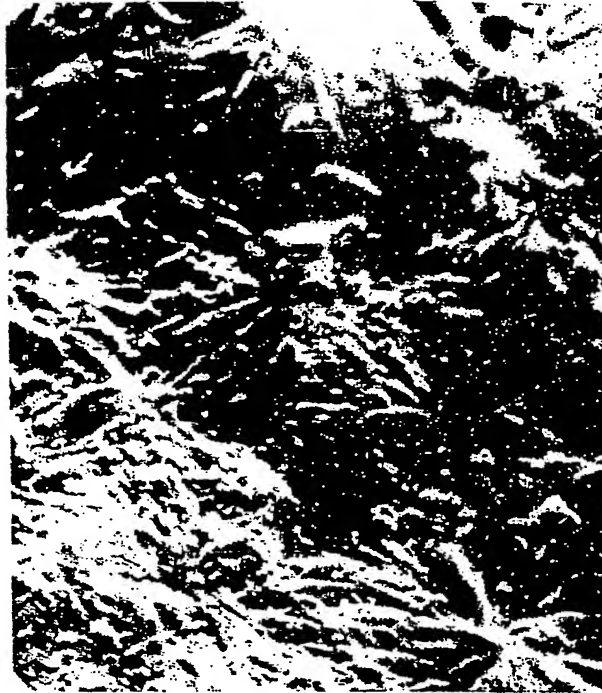


FIG. 1

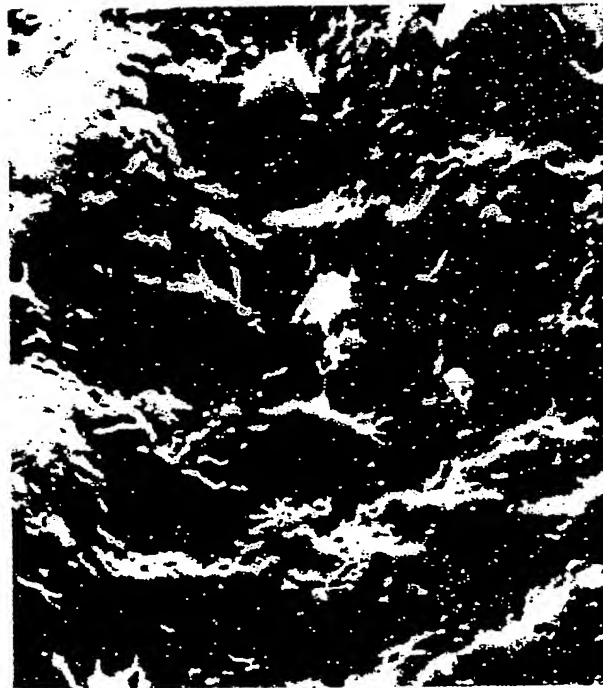


FIG. 2

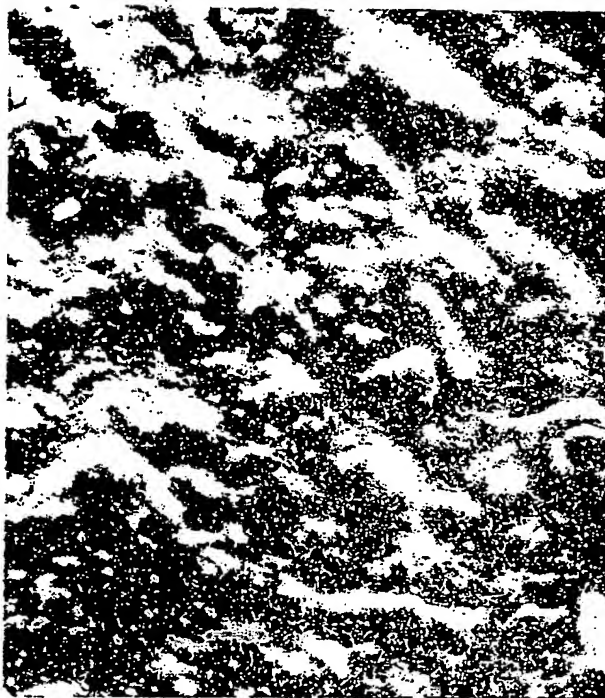


FIG.3



FIG.4

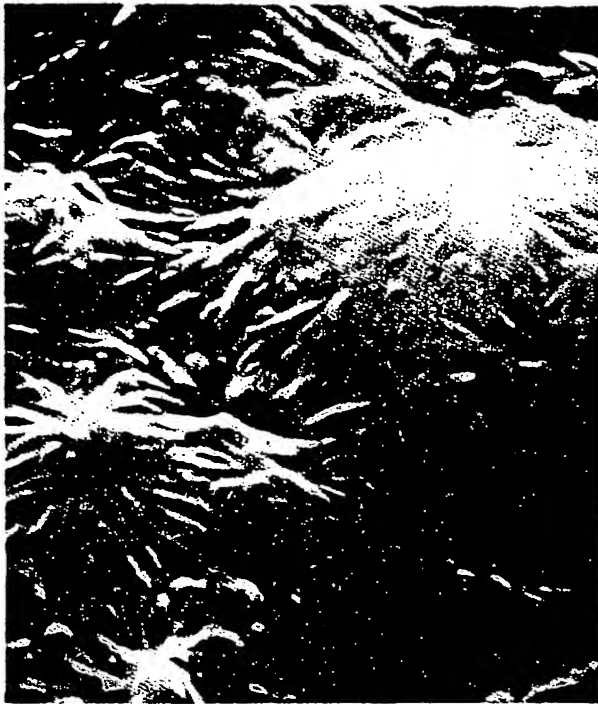


FIG. 5

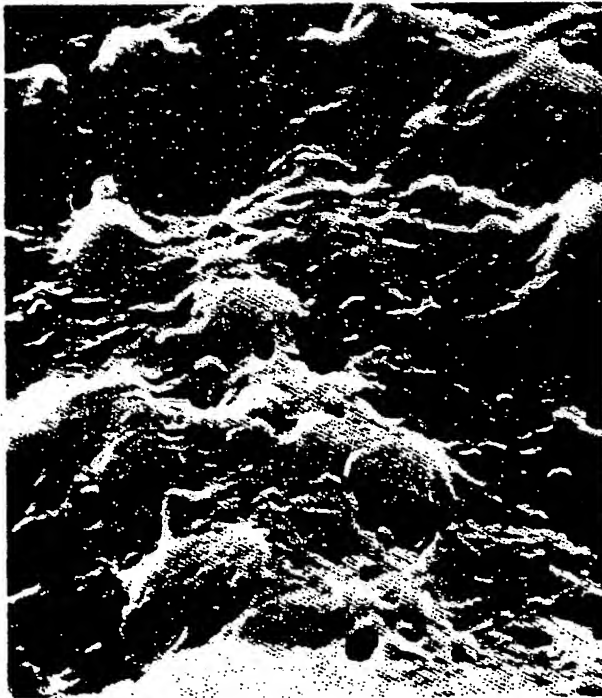


FIG. 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**